Analyse élémentaire du titane et de ses alliages

par **Dominique OSTER**
Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)
Chef de la section Analyse des Métaux du Laboratoire National d'Essais (LNE)
Président de la Commission AFNOR A 06 D Analyse chimique du titane et alliages de titane

et **Charles PATOZ**
Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)
Ex-chef du service Chimie du Laboratoire Central d'AÉROSPATIALE
Ancien Président de la Commission AFNOR A 06 D Analyse Chimique du Titane et Alliages de Titane

1. Généralités ..... M 284 - 2
1.1 Spécification des teneurs et désignation des nuances ..... — 2
1.1.1 Rappel de généralités métallurgiques ..... — 2
1.1.2 Spécifications ..... — 2
1.1.3 Systèmes de désignation ..... — 3
1.2 Élaboration des méthodes d'analyse ..... — 3
1.2.1 Méthodes normalisées ..... — 3
1.2.2 Méthodes non normalisées ..... — 4

2. Échantillonnage ..... — 4
2.1 Produits finis ou semi-finis ..... — 4
2.2 Produits divers ..... — 4

3. Méthodes d'analyse ..... — 4
3.1 Voie humide ..... — 4
3.1.1 Mise en solution ..... — 4
3.1.2 Titrimétries ..... — 4
3.1.3 Gravimétries ..... — 6
3.1.4 Spectrophotométrie d'absorption moléculaire (SAM) ..... — 9
3.1.5 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et spectrométrie d'émission de plasma (SEP) ..... — 13
3.1.6 Méthodes diverses ..... — 14
3.2 Analyses sur solides ..... — 16
3.2.1 Carbone par combustion ..... — 16
3.2.2 Spectrométrie de fluorescence de rayons X (SPRX) ..... — 16
3.2.3 Spectrométrie d'émission optique (SEO) ..... — 17
3.2.4 Analyse des gaz ..... — 17
3.2.5 Analyses diverses ..... — 17
3.3 Analyse des gaz ..... — 18
3.4 Contrôle de la qualité des analyses ..... — 18
3.4.1 Matériaux de référence ..... — 18
3.4.2 Circuits d'analyses de comparaison ..... — 18
3.4.3 Comité français d'accréditation (COFRAC) ..... — 19

Pour en savoir plus ..... Doc. M 284

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

*Cet article traite des problèmes d'analyse chimique des titanes non alliés et des alliages de titane. Par **analyse chimique** il faut entendre la détermination de la composition quantitative élémentaire à l'exclusion de l'analyse de phases métallurgiques.*

La description des méthodes de détermination des teneurs en certains éléments (hydrogène, oxygène, azote) couramment désignées sous le vocable d'« analyse des gaz » (bien que ces éléments puissent être présents dans le métal sous formes de combinaisons solides) est exclue ici car elle fait l'objet d'un autre article.

1. Généralités

1.1 Spécification des teneurs et désignation des nuances

1.1.1 Rappel de généralités métallurgiques

Nous n'aborderons dans ce présent fascicule que quelques points ayant une incidence sur l'analyse chimique (éléments à déterminer, caractéristiques des méthodes à utiliser...) et invitons le lecteur pour une connaissance plus complète (modes d'élaboration, traitements thermiques, caractéristiques mécaniques, etc.) à se reporter aux références [8], [9] [10] en [Doc. M 284].

■ Impuretés

Les impuretés introduites lors de l'élaboration sont essentiellement : C, O, Fe, Cl, Mg, H, N ; certains éléments tels que : W, V, Cr, Fe pouvant, par ailleurs, être introduits par des électrodes de fusion ou des outils d'usinage.

■ Structures

Les diverses phases des alliages de titane sont :

— alpha : hexagonale compact ;
— bêta : cubique ;
— gamma ou hydrures de titane de composition allant approximativement de TiH quadratique, à TiH_2 stœchiométrique cubique centré.

● Il s'ensuit des **alliages alpha**, **bêta**, **alpha-bêta**, les **procédés d'élaboration** visant à réaliser :

— une macrostructure fine et régulière ;
— une microstructure servant de base aux traitements thermiques ou thermomécaniques.

Les éléments d'addition et les impuretés peuvent favoriser ces divers types de structure cristalline (la composition et le mode d'élaboration des diverses nuances d'alliages sont ainsi déterminés dans l'optique de la structure finale souhaitée, en relation avec la température d'utilisation) :

— éléments *alphagènes* (élargissant le domaine de stabilité alpha) : O_2, N_2, B, C, Al ;
— éléments *bêtagènes* (élargissant le domaine de stabilité bêta) : H, Mo, V, Nb, Ta, Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si ;
— éléments *neutres* : Sn, Zr.

La microstructure des alliages bêta est généralement très homogène.

La microstructure des alliages alpha peut présenter des précipités de composés tels que :

— Ti_3X (X = Al ou Sn) ;
— $(Ti, Zr)_3 Si_2$;
— hydrures.

Ce sont donc ces types d'alliages qui risquent le plus de poser des problèmes de mise en solution pour l'analyse par voie humide.

Citons parmi ces nuances :

TiAl5Sn, TiAl8MoV, TiAl6Zr5Mo, TiAl6Zr4Sn2Mo2 ou « 6-4-2-2 ».

● De **nouveaux types de matériaux**, ne pouvant être envisagés avec la même approche métallurgique, ont été développés depuis une dizaine d'années ou sont encore en cours de développement :

— alliages alpha ou alpha-bêta avec dispersoïdes (quelques % Y_2O_3 ou Er_2O_3) ;
— composés inter-métalliques :

Ti_3Al → (65-80 %) Ti - (20-25 %) Al + Nb, V...
TiAl → 50 % Ti - 50 % Al ;

— composites : alliages de Ti + fibres SiC ;
— alliages à mémoire de forme (AMF) [7] dont le plus répandu est l'alliage équi-atomique : 50 %-50 % en atome soit en masse 45 % Ti - 55 % Ni, connu sous le nom de *Nitinol* ; malgré leur forte teneur en nickel, ces alliages sont à considérer comme alliages de titane puisque élaborés par les producteurs de titane.

1.1.2 Spécifications

■ En raison de leurs caractéristiques particulières (performances mécaniques, principalement à températures élevées, associées à une faible densité, bonne tenue à la corrosion, biocompatibilité) malgré un coût élevé, le titane non allié et les alliages de titane sont essentiellement utilisés dans les domaines aéronautique, naval, médical et le génie chimique.

Il s'ensuit que leurs spécifications sont établies par des organismes des industries correspondantes.

● **Domaine aérospatial :**

— l'Aerospace Metal Handbook publié par le « Department of Defense » des États-Unis contient dans son chapitre *Titanium Alloys* les spécifications relatives à un grand nombre de nuances ;
— l'Association Européenne des Constructeurs de Matériel Aérospatial (AECMA) publie des normes européennes « Série aérospatiale » (projets Pr EN puis normes EN reprises par l'AFNOR en NF EN) dont celles relatives aux alliages de titane figurent dans les séries 2xxx ;
— le Bureau de Normalisation de l'Aéronautique et de l'Espace (BNAE) publie des normes françaises NF L (industrie aéronautique) dont la série 14-6xx est relative aux alliages de titane.

● **Domaine médical :**

— l'ISO TC 150 publie des normes relatives aux *implants chirurgicaux* ;
— la Commission AFNOR S 90 publie des normes relatives aux « *Matériaux pour implants chirurgicaux* ».

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

● **Autres domaines** :

— l'European Titanium producers Technical Commitee (ETTC) a établi, entre autres, des documents sur les microstructures et les contrôles métallurgiques ;

— l'American Society for Testing and Materials (ASTM) a publié un certain nombre de spécifications relatives à des demi-produits, principalement pour l'industrie chimique : B 348, B 367, B 381, etc.

■ Les éléments spécifiés sont ainsi : C / Si, Mn, Fe / V, Al, Sn, Mo, Nb, Zr, Cr, Cu, Ta, W / Y, B / H, O, N, Cl / Pd, Na, Mg dans les éponges.

■ En fonction des considérations précédemment exposées, il existe une gamme de nuances d'alliages, certes moins riche que celle des aciers ou alliages d'aluminium, mais néanmoins suffisamment variée pour amener l'analyste à bien adapter ses méthodes à chaque type de matériau envisagé.

Les **nuances d'alliages** le plus souvent soumises à l'analyste, actuellement sont (de façon non exhaustive) :

— matériaux pour applications structurales : titane non allié (TNA), TA6V4, TA6V6E2, TA3V2,5, TA5E, TA6ZD, TU2, Ti 10-2-3 (V, Fe, Al), Ti 15-3-3-3 (V Cr Al Sn), Ti 6-2-4-2 (Al, Sn, Zr, Mo) ;

— alliages à mémoire de forme : TNi55 ;

— métaux d'apport pour soudage ou brasage : TA6V, TU2, TU15Ni15.

(Quelques nuances couramment rencontrées il y a quelques dizaines d'années sont partiellement abandonnées aujourd'hui : TA4M, TD15, TV13CA...).

Le paragraphe suivant apportera au lecteur quelques éclaircissements sur les modes de désignation quelque peu rébarbatifs en usage dans l'industrie du titane.

1.1.3 Systèmes de désignation

■ Système basé sur la composition et les symboles chimiques

● La norme ISO 2092 spécifie un système de désignation basé sur la composition chimique pour l'ensemble des métaux dits *légers* (Al Mg Ti) analogue à celui utilisé dans les autres métallurgies, notamment pour les aciers et alliages cuivreux : indication du métal de base et des principaux éléments d'addition (représentés par leur symbole chimique et leur teneur nominale arrondie au % en ordre de teneur décroissante). D'où des désignations telles que Ti Al6 V4 ; Ti Al5 Sn1 ; Ti V10 Al3 Fe2... ou Ti 6 Al 4 V ; Ti 5 Al 1 Sn ; Ti 10V 3Al 2Fe suivant une variante présente dans divers documents, notamment américains.

● Les usages antérieurs conduisent à faire perdurer des désignations telles que : TA6V4, TA5E, TV10A3Fe2... (utilisation des symboles chimiques *conventionnels*).

■ Systèmes numériques

● Pour les applications aéronautiques et spatiales, un système non uniquement représentatif de la composition chimique et englobant tous les matériaux métalliques (aciers, bases Al, Cu, Ni, Co, Ti), fait l'objet de la publication par l'AECMA du projet de norme expérimentale européenne XP Pr EN 2032-1 (indice de classement AFNOR L 10-005-1A).

Les **désignations alphanumériques** de ce système sont constituées de :

— deux lettres majuscules représentatives du symbole chimique du métal de base : TI ;

— une lettre majuscule représentative de la méthode de fabrication : C (coulé), P (coulé + corroyé), R (métallurgie des poudres) ;

— deux chiffres conventionnels :

1 = Cu, 2 = Sn, 3 = Mo, 4 = V, 5 = Zr, 6 = Al, 7 = Ni, 8 = Cr, 9 = autres

représentatifs de la nature des deux principaux éléments d'alliages (O_2 et Fe pour les TNA) classés en ordre décroissant de leur teneur mais sans aucune indication de la valeur de celle-ci ;

— un zéro ;

— deux chiffres constituant un numéro de série conventionnel destiné à répertorier les nuances d'alliages non distinguables par les chiffres précédents.

D'où des désignations telles que TI-P46001 (pour Ti V10 Al3 Fe2...).

Ce système présente, d'un point de vue chimique, les **désavantages** :

— de ne pas représenter clairement la composition chimique des nuances d'alliages ou de non-alliés, et en particulier de nécessiter un *numéro de série* pour distinguer des nuances parfois très différentes mais indistinguables par la seule indication non quantifiée de deux éléments d'alliages :

TI-P64001 correspond à Ti Al6 V4
et TI-P64002 correspond à Ti Al6 V6 E2...

— d'entretenir une confusion avec deux versions précédentes non identiques du même document (notamment le pr EN 2032-1 d'août 1980 ayant amené l'AECMA à rédiger un tableau d'équivalence : TR 3900).

● Des **désignations vulgaires** telles que Ti 6-6-2 (pour Ti Al6 V6 Sn2), Ti 10-2-3 (pour Ti V10 Al3 Fe2), bien que souvent employées par les industriels, ne reposent sur aucun document ni aucun système normatif.

1.2 Élaboration des méthodes d'analyse

En raison de la relative spécificité d'utilisation du titane et de ses alliages (aéronautique et domaine médical : prothèses, pacemakers...), peu de laboratoires ont été pendant longtemps confrontés aux nécessités de ces analyses.

Ce sont principalement les élaborateurs et les transformateurs qui ont développé des méthodes de contrôle courant, quelques utilisateurs les reprenant telles quelles ou adaptant leurs méthodes habituelles relatives à d'autres familles d'alliages.

L'étroitesse du secteur industriel concerné ne rendant pas immédiatement indispensable l'existence de méthodes de référence normalisées, celles-ci ne se sont donc développées que relativement récemment et lentement.

1.2.1 Méthodes normalisées

■ Le premier travail de normalisation a été réalisé par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) :

— voie humide : E 120 (1989) relative à la détermination de 17 éléments révisée en 1996 ;

— fusion réductrice :
- E 1409 (1991) relative à la détermination de l'oxygène,
- E 1447 (1992) relative à la détermination de l'hydrogène ;

— SEO : E 2 SM 8-7, 8-8, 8-10, 8-11, 8-14 relatives à diverses techniques ;

— SFRX : E 539 (1990) relative à l'analyse des alliages TA6V4.

■ Plus récemment plusieurs méthodes normalisées ont été établies par l'AFNOR dans le secteur Métallurgie (Commission A 06 D), en étroite liaison avec le Bureau de Normalisation de l'Aéronautique et de l'Espace (BNAE), ces méthodes étant reprises par le secteur médical (cf. [Doc. M 284]).

Sont actuellement au programme de cette Commission à l'état de projets les dosages du carbone (méthode HF-IR), de l'azote (fusion réductrice et catharométrie), du chrome (titrimétrie), de l'étain (titrimétrie), du molybdène (SAM) et d'une méthode multiélémentaire par spectrométrie d'émission de plasma.

Certaines de ces normes font ou feront l'objet de normalisation européenne, à partir d'études développées au sein de l'Association Européenne des Constructeurs de Matériel Aérospatial (AECMA), cette association ayant délégation pour établir des normes européennes EN.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

■ Il est à noter que contrairement aux domaines des autres métallurgies :

— aciers et fontes : ECISS TC 20 et ISO TC17/SC1 ;
— aluminium : CEN TC 133 ;
— Al Mg Zn : ISO TC79/SC1 ;
— Ni : ISO TC 155/SC1 SC4 (regroupés en octobre 1997 en SC3) ;
— Cu : CEN TC 132 et ISO TC26 SC1 ;

l'analyse chimique du titane et de ses alliages n'est actuellement étudiée (hormis les travaux de l'AFNOR et de l'AECMA cités précédemment) dans aucune commission ou groupe de travail européen (CEN) ou international (ISO), les principaux organismes de normalisation nationaux européens (DIN, BSI...) n'ayant non plus aucun document dans ce domaine.

1.2.2 Méthodes non normalisées

■ Principalement pour les raisons évoquées précédemment, la plupart des utilisateurs, notamment du secteur aéronautique, ont été amenés à établir leurs propres documents internes qu'il n'est pas dans notre but de citer dans ce fascicule.

De la même manière, les élaborateurs utilisent leurs propres méthodes pour leurs contrôles de fabrication, celles-ci ayant souvent été à la base des travaux ultérieurs de normalisation.

■ Quelques ouvrages dans la littérature spécialisée (cf. [Doc. M 284]) contiennent de précieuses indications, notamment pour la détermination d'éléments plus rarement analysés et ne faisant donc pas l'objet de documents normatifs : tels le chlore, le bore, le calcium...

2. Échantillonnage

2.1 Produits finis ou semi-finis

Les diverses opérations d'élaboration et de mise en forme, ainsi que les traitements thermiques, visent à réaliser une macrostructure régulière.

La localisation du prélèvement de l'échantillon pour une analyse *globale* ne nécessite donc en principe pas de précautions particulières, hormis l'élimination de la couche superficielle (plus ou moins oxydée ou polluée par des agents d'usinage tels MoS_2) sur les produits bruts de fonderie, de laminage, etc.

La présence éventuelle de précipités de type Ti_3X $(Ti\ Zr)_3\ Si_2$ ou hydrures concerne davantage le paragraphe 3.1.1 Mise en solution que ce paragraphe.

Il peut en aller différemment pour des analyses fines de semi-produits ou produits finis sur lesquels on rechercherait des évolutions de composition ou des hétérogénéités dues aux procédés de mise en œuvre tels que soudage, formage par superplasticité... Le prélèvement doit alors être effectué de manière à être représentatif des variations locales que l'on souhaite mettre en évidence. Toutefois ces différences locales de composition chimique ne concernent généralement que les éléments « gaz » ne faisant pas l'objet de cet article.

2.2 Produits divers

Les poudres métalliques et les éponges posent des problèmes différents en raison de leur état de division ou leur hétérogénéité.

Ces matériaux nécessitent en général un broyage et un compactage.

3. Méthodes d'analyse

3.1 Voie humide

3.1.1 Mise en solution

■ **Généralités**

Les modes de mise en solution du titane et de ses alliages sont déterminés en fonction des caractéristiques de ceux-ci :

— la possibilité d'hydrolyse du titane (à l'état TiO_2, $n\ H_2O$) ou de certains éléments d'alliages ou impuretés notamment Sn, Nb, Mo, Zr, Ta ;
— les divers états de valence du titane ou de certains éléments d'alliages (Cr, V...) devant être privilégiés pour les méthodes d'analyse à mettre en œuvre.

De ce point de vue la coloration des solutions obtenues donne à l'analyste de précieuses indications :

- orange intense de Ti^{6+},
- incolore de Ti^{4+} permettant d'observer une coloration verte en présence de vanadium V^{3+} ou de chrome Cr^{3+},
- violette intense de Ti^{3+} ;

— la difficulté de mise en solution de certains composés (nitrures, carbures...).

■ **Principaux modes de mise en solution**

Deux modes de mise en solution sont principalement utilisés (les mises en solution destinées à la détermination de l'azote par la méthode de Kjeldahl n'étant pas abordées dans cet article).

● Chloro-fluorhydrique ou chloro-fluoborique (généralement suivie d'oxydation nitrique) :

— attaque rapide, pratiquement à froid ;
— faible viscosité favorable à l'injection dans les capillaires, mais interférences dues au fluor en SAA/SEP (principalement sur Al) ;
— difficultés de mise en solutions de certains carbures ou nitrures.

● Sulfurique - eau oxygénée :

— attaque longue et totale mais nécessitant un chauffage important, et dont les colorations successives permettent de bien suivre les processus Redox ;
— viscosité élevée peu favorable à l'injection dans les capillaires, mais absence d'interférences en spectrométrie d'absorption atomique (SAA)/spectrométrie d'émission de plasma (SEP).

● Une attaque perchlorique peut également être utilisée, notamment dans le cas de déterminations titrimétriques Redox de chrome et de vanadium.

3.1.2 Titrimétries

En raison de leur faible sensibilité ces méthodes sont utilisées pour la détermination des éléments majeurs (éléments d'addition des alliages) voire mineurs, mais jamais des éléments résiduels ou en traces.

Parmi les éléments présents dans les alliages de titane, ceux qui classiquement font l'objet d'une titrimétrie sont :

— l'étain, le chrome, le vanadium, le fer (titrages Redox) ;
— l'aluminium (titrage complexométrique).

Pour chacun de ces éléments un tableau récapitulatif des méthodes est donné ci-après.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

D'autres méthodes sont aussi citées dans la littérature :

— Al : bromométrie de l'oxine libérée par redissolution chlorhydrique de l'oxinate ;

— Ni : complexométrie après redissolution du diméthylglyoximate.

■ Dosage de l'étain (tableau **1**)

La réaction chimique utilisée est l'oxydation des ions stanneux (Sn^{2+}) en ions stanniques (Sn^{4+}) par les ions bromates (BrO_3^-) ou iodates (IO_3^-) :

$$5\ Sn^{2+} + 2\ BrO_3^- + 6\ H_2O \rightarrow 5\ Sn^{4+} + Br_2 + 12\ OH^-$$

Le point final de titration est déterminé visuellement (indicateur coloré : iode en présence d'amidon).

Matériel spécifique nécessaire : soupapes de Goekel pour éviter l'oxydation des ions stanneux par l'air.

■ Dosage du chrome (tableau **2**)

La réaction chimique utilisée est la réduction des ions de chrome hexavalent (bichromates $Cr_2O_7^{2-}$) par les ions ferreux (Fe^{2+}) :

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 7\ H_2O \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 14\ OH^-$$

Le point final de titration peut être déterminé visuellement (indicateur coloré : diphénylsulfonate de baryum) ou par potentiométrie.

Le titrage peut être :

— direct (titration de Cr VI par solution étalon de Fe II) ;

— en retour (réduction du Cr VI par un excès connu de solution étalon de Fe II, titré ensuite par une solution étalon de bichromate).

■ Dosage du vanadium (tableau **3**)

La réaction chimique utilisée est la réduction des ions de vanadium pentavalent en ions de vanadium tétravalent par les ions ferreux (Fe^{2+}). La titration peut s'effectuer :

— directement avec détermination potentiométrique du point final ;

— ou par réoxydation du vanadium tétravalent par le permanganate avec détection visuelle du point final.

■ Dosage simultané du chrome et du vanadium (tableau **4**)

Pour certains alliages contenant à la fois le chrome et le vanadium comme éléments d'alliages (par exemple les alliages 3-8-6-4-4 ou 15-3-3-3) il est intéressant de déterminer ces deux éléments sur la même prise d'essai.

Tableau 1 – Dosage de l'étain

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
NF A 06 65x en préparation	TA5E β-CEZ TA6V6E2 15-3-3-3	Sn > 0,5 %	De 10 à 40 mg de Sn	Attaque par mélange d'acides sulfurique et tétrafluoborique. Oxydation du titane par le peroxyde d'hydrogène, passage en milieu chlorhydrique, réduction de l'étain à l'état stanneux par le fer en poudre sous atmosphère de CO_2. Oxydation des ions stanneux jusqu'au virage de l'indicateur (iode-amidon). Le vanadium gêne et doit être maintenu à l'état réduit par addition de sel ferreux.

Tableau 2 – Dosage du chrome

Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
β-CEZ (alliage sans vanadium)	Cr élément majeur	De 10 à 20 mg de Cr	Attaque chlorofluorhydrique ou sulfurique. Oxydation perchlorique à fumées blanches. Titration suivant méthodologie identique à celle de l'analyse des aciers.

Tableau 3 – Dosage du vanadium

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
NF A 06 656	Alliages Ti-Al-V	V élément d'alliage	0,5 à 1 g	Attaque sulfurique à fumées blanches. Ajout de persulfate d'ammonium pour amener la totalité du vanadium à la valence 5+. Titration potentiométrique par les ions Fe^{2+} (sel de Mohr).
Méthode CONTIMET		V > 0,05 %	10 g	Attaque chlorhydrique et mise à volume. Sur une aliquote correspondant à 1 g d'échantillon, ajouter de l'acide sulfurique, évaporer à fumées blanches. Oxyder par le permanganate puis réduire par un excès de sel de Mohr détruit ensuite par le persulfate. Titration de V^{4+} par MnO_4^- jusqu'à coloration permanganique persistante.

Nota : en l'absence d'ions Ag^+, l'oxydation persulfurique n'oxyde pas le chrome qui, de ce fait, ne gêne pas s'il est présent.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Tableau 4 – Dosage simultané du chrome et du vanadium

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
Projet NF A 06 65x en préparation	Alliages Ti-V-Cr	Cr et V éléments majeurs	1 g	Attaque sulfurique puis oxydation perchlorique à fumées blanches. Reprise aqueuse et mise à volume. Sur une aliquote contenant 10 à 20 mg de Cr et V, on titre : – la somme Cr + V par les ions Fe^{2+} (potentiométrie sans dépasser le point équivalent) ; – puis le vanadium par le permanganate vers 70 °C. On calcule le chrome par différence.

Tableau 5 – Dosage du fer

Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
β-CEZ AMF Ti-Ni	Fe > 0,5 %	Pour Fe > 10 mg	Attaque chlorofluorhydrique puis passage en milieu sulfurique (AMF) ou attaque directe sulfurique. Évaporation à fumées blanches. Réduction du Fe^{3+} par une solution chlorhydrique d'étain stanneux. Destruction de l'excès de Sn^{2+} par le chlorure mercurique. Ajout d'acide phosphorique et titration (visuelle ou potentiométrique) par une solution-étalon de bichromate ou de permanganate.

Tableau 6 – Dosage de l'aluminium

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
NF A 06 652	Toutes nuances	Al > 2 %	Pour 10 à 20 mg d'Al	Attaque chlorhydrique, oxydation nitrique. Séparation du titane et du zirconium par précipitation au cupferron. Destruction de l'excès de cupferron par évaporation à fumées sulfuriques. Formation d'un complexe Al-EDTA par ajout d'EDTA et de sulfate de cuivre. Neutralisation de l'excès d'EDTA par le zinc. Libération de l'EDTA lié à l'aluminium par ajout de fluorure de sodium et titration par une solution-étalon de zinc.

Tableau 7 – Dosage du silicium

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
NF A 06 655 (1993)	Titane non allié et tous alliages	Si > 0,1 %	De 3 à 5 g	Attaque sulfurique avec oxydation par le peroxyde d'hydrogène. Insolubilisation de la silice par évaporation à fumées blanches. Filtration et calcination du filtre en capsule de platine à 1 000 °C. Pesée de la silice « impurifiée ». Évaporation de la silice en milieu sulfo-fluorhydrique et deuxième calcination à 1 000 °C. Pesée du résidu et calcul de la masse de silice par différence entre les deux pesées.
Méthode CONTIMET	Titane non allié et tous alliages	Si > 0,05 %	0,5 à 2 g	Mise en solution par fusion à l'hydrogéno sulfate de sodium ($NaHSO_4$) puis addition d'acide sulfurique, évaporation à fumées blanches et suite comme ci-dessus.

■ Dosage du fer (tableau **5**)

Le fer est présent à l'état d'élément d'alliage dans certaines nuances. En l'absence de vanadium, il peut faire l'objet de titrimétrie Redox ($Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$) par le bichromate ou le permanganate.

■ Dosage de l'aluminium (tableau **6**)

L'aluminium peut faire l'objet d'une titration complexométrique à l'EDTA (acide éthylène diamine tétracétique) après séparation du titane (et éventuellement du zirconium) par le cupferron.

3.1.3 Gravimétries

Dans les alliages de titane les éléments se prêtant classiquement à des déterminations gravimétriques sont le zirconium, le silicium, l'aluminium, le niobium, le tantale et le chlore.

Dans les alliages à mémoire de forme Ti-Ni, les gravimétries du titane et du nickel sont les méthodes les plus précises pour caractériser la composition de ces matériaux qui doit être très finement ajustée.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Pour chacun de ces éléments un tableau récapitulatif de la méthode est donné ci-après.

D'autres méthodes sont aussi citées dans la littérature :

— Mo : gravimétrie de l'alpha benzoinoximate ;
— Ag : gravimétrie du chlorure d'argent ;
— Ca : gravimétrie de l'oxalate après séparation du titane par le cupferron.

■ Dosage du silicium (tableau **7**)

Le silicium est insolubilisé et pesé sous forme de silice SiO_2, éventuellement volatilisée ensuite en milieu fluorhydrique.

Coefficient de calcul : $Si/SiO_2 = 0,4672$.

■ Dosage du zirconium (tableau **8**)

Le zirconium forme avec l'acide mandélique (acide alpha hydroxy phénylacétique) ou son dérivé bromé (acide bromo 4 alpha hydroxy phényl acétique) un composé insoluble permettant sa séparation du titane. Le mandélate est filtré, calciné directement ou après transformation en hydroxyde et pesé à l'état d'oxyde ZrO_2.

Coefficient de calcul : $Zr/ZrO_2 = 0,7403$.

■ Dosage de l'aluminium (tableau **9**)

L'aluminium forme avec l'hydroxy 8 quinoléine (oxine) un composé insoluble (oxinate) qui, séché et pesé permet une détermination quantitative de l'aluminium. Une séparation préalable du titane par précipitation en milieu sodique est toutefois nécessaire.

Coefficient de calcul : $Al/Al\ (C_9H_6NO)_3 = 0,0587$.

■ Dosage du niobium et du tantale (tableau **10**)

Ces deux éléments, séparés de la matrice titane par échange d'ions et élution sélective sont ensuite précipités par le cupferron, filtrés, calcinés et pesés à l'état de pentoxydes.

Coefficients de calcul :

$Nb/Nb_2O_5 = 0,699$;

$Ta/Ta_2O_5 = 0,819$.

Tableau 8 – Dosage du zirconium

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
NF A 06 657	Alliages Ti-Al-Zr T A6 Zr5 D β-CEZ etc.	Zr > 1 %	Pour ≈10 mg Zr	Attaque chlorhydrique diluée à l'ébullition. Précipitation du bromo-mandélate à 80 °C. Filtration et lavage du précipité. Transformation du bromomandélate en hydroxyde en milieu potassique. Filtration de l'hydroxyde. Redissolution chlorhydrique, seconde précipitation de l'hydroxyde. Calcination à 1 000 °C et pesée à l'état de ZrO_2.
ASTM E 120	Alliages Ti-Al-Zr T A6 Zr5 D β-CEZ etc.	Zr 1 à 20 %	1 g	Attaque chlorhydrique concentrée à chaud. Pour Zr > 7 % mise à volume de 100 ml et prise d'une aliquote. Précipitation du mandélate à 80 °C. Filtration et lavage du précipité. Calcination à 1 000 °C et pesée à l'état de ZrO_2. Le précipité étant chargé d'oxyde de titane, la quantité de titane coprécipité est déterminée par SAM (H_2O_2) après fusion du précipité par le persulfate et reprise sulfurique.
Méthode CONTIMET	Alliages Ti-Al-Zr T A6 Zr5 D β-CEZ etc.	Zr > 0,5 %	5 g	Attaque chlorhydrique concentrée à chaud. Mise à volume de 500 ml et prise d'une aliquote contenant de 20 à 150 mg de Zr. Précipitation du mandélate à 80 °C. Filtration et lavage du précipité. Redissolution du mandélate par l'ammoniaque (filtration des impuretés métalliques). Seconde précipitation du mandélate, filtration, lavage, calcination à 1 000 °C et pesée à l'état de ZrO_2.

Tableau 9 – Dosage de l'aluminium

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
ASTM E 120	Toutes nuances	Al 1 à 8 %	1 g	Attaque chlorhydrique 6M à chaud, oxydation nitrique. Précipitation de l'hydroxyde de titane en milieu sodique concentré à chaud et filtration. Sur une aliquote du filtrat précipitation de l'oxinate en milieu tartrique et eau oxygénée. Filtration sur creuset filtrant, lavage avec une solution ammoniacale chaude, séchage en étuve à 135 °C et pesée.
Méthode CONTIMET	Toutes nuances	Al > 0,25 %	10 g	Méthodologie similaire à la précédente. Après l'attaque chlorhydrique mise à volume de 200 ml et suite du mode opératoire sur une aliquote contenant de 25 à 50 mg d'Al.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Tableau 10 – Dosage du niobium et du tantale

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
ASTM E 120 et Méthode CONTIMET	Toutes nuances ex. : TA6Nb7	Nb 0,25 à 5 % Ta 0,25 à 5 %	Pour 12,5 à 250 mg de Nb ou Ta	Attaque chlorofluorhydrique, oxydation nitrique. Fixation de tous les cations sur colonne de résine échangeuse anionique « base forte » en milieu HCl-HF. Élution des éléments matriciels (Ti, V, Fe, Sn...) par une solution NH_4Cl-HCl-HF, Nb et Ta restant fixés. Élution de Nb par une solution NH_4Cl-HF, puis de Ta par une solution NH_4Cl-NH_4F à pH 5,6. Dans chacun de ces deux éluats : précipitation du cupferronnate après destruction des complexes fluorés par l'acide borique, filtration, calcination à 1 000 °C. Pesée à l'état de pentoxydes.

Tableau 11 – Dosage du chlore

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
ASTM E 120	Éponges de titane	Cl 0,02 à 1 %	5 g	Attaque par acide fluorhydrique dilué puis oxydation nitrique. Addition d'acide borique et précipitation par le nitrate d'argent à 60 °C. Filtration, redissolution par l'ammoniaque et seconde précipitation par le nitrate d'argent. Filtration sur creuset filtrant, séchage à 150 °C. Pesée à l'état d'AgCl.

Tableau 12 – Dosage du titane et du nickel dans les AMF

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
Travaux LNE	AMF Ti-Ni		0,5 g	Attaque chlorofluorhydrique, oxydation nitrique. Évaporation à siccité, reprise par HF, 2N. Percolation sur résine échangeuse anionique base forte en milieu HF, 2N. Élution du nickel par un excès de HF, 2N, puis élution du titane par une solution H_2SO_4 1,5N - H_2O_2. Reprise du 1er éluat par un mélange H_2SO_4 - HNO_3 et évaporation à fumées sulfuriques. Reprise aqueuse et mise à volume. Sur une aliquote dosage gravimétrique *classique* du nickel par la diméthylglyoxime (par exemple, suivant NF A 06 307/EN 24938). Reprise sulfurique du 2e éluat et évaporation à fumées sulfuriques. Reprise aqueuse et mise à volume. Sur une aliquote précipitation du titane par une solution de cupferron, filtration lavage du précipité, transfert en capsule de platine, séchage sur plaque chauffante puis calcination au four à 1 000 °C (avec montée progressive de la température). Pesée à l'état de dioxyde TiO_2.

Matériel spécifique nécessaire :

— colonnes en plastique (polyéthylène ou PTFE) munies de robinets ;

— résine anionique type *Dowex* 1 × 8 ou 1 × 10 ;

— vaisselle de laboratoire en plastique résistant à l'acide fluorhydrique.

■ Dosage du chlore (tableau **11**)

Le chlore résiduel présent dans les éponges de titane peut être dosé après double précipitation par le nitrate d'argent et pesé à l'état de chlorure d'argent.

Coefficient de calcul : Cl/AgCl = 0,2474.

■ Dosage du titane et du nickel dans les AMF (tableau **12**)

La très grande influence de leur composition sur les caractéristiques thermo-mécaniques de ces alliages imposant une grande précision dans leurs analyses, la gravimétrie est particulièrement bien adaptée à ce niveau de teneurs.

La méthode utilisée est la gravimétrie du diméthylglyoximate de nickel et du cupferronnate de titane (pesé à l'état d'oxyde) après séparations sur résines échangeuses d'ions.

Coefficient de calculs :

Ni/Ni $(C_4H_7N_2O_2)_2$ = 0,2032 ;

Ti/TiO_2 = 0,5995.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Matériel spécifique nécessaire :

— colonnes en plastique (polyéthylène ou PTFE) munies de robinets ;

— résine anionique type *Dowex* 1 × 8 ou 1 × 10 ;

— vaisselle de laboratoire en plastique résistant à l'acide fluorhydrique.

3.1.4 Spectrophotométrie d'absorption moléculaire (SAM)

Les analyses par SAM ont longtemps été les méthodes de choix pour la détermination en voie humide des éléments mineurs ou des traces en raison de leur grande sensibilité. Depuis l'apparition des techniques d'absorption atomique et d'émission de plasma elles sont moins employées, principalement en raison de leur mise en œuvre plus longue, mais elles gardent un réel intérêt (principalement lorsque l'analyse ne doit concerner que quelques éléments), par la plus grande simplicité du matériel nécessaire, une grande précision ou comme possibilité de vérifier ou confirmer, par utilisation d'un principe analytique différent, un résultat obtenu par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ou par spectrométrie d'émission de plasma (SEP).

Dans les titanes non alliés et les alliages de titane les éléments se prêtant classiquement à des déterminations par SAM sont le manganèse, le fer, le molybdène, le bore, le cuivre, le chrome, le nickel, le silicium, le palladium, le beryllium, le tungstène.

Pour chacun de ces éléments un tableau récapitulatif de la méthode est donné ci-après.

■ Dosage du fer (tableau **13**)

Le fer à l'état ferreux forme des complexes très stables, présentant un maximum d'absorption vers 500 nm avec l'orthophénantroline (utilisable directement en milieu aqueux) et la bathophénantroline (permettant après extraction en milieu organique le dosage des traces).

Tableau 13 – Dosage du fer

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
NF A 06-653	Titane non allié et tous alliages (sauf fortes teneurs en Cu et V)	< 0,5 % extensible aux fortes teneurs < 3 %	1 g	Attaque sulfurique 9M, oxydation par quelques gouttes H_2O_2, évaporation à fumées sulfuriques et mise à volume de 200 ml. Sur une aliquote, réduction du fer par l'hydroxylamine et développement du complexe coloré avec l'orthophénantroline en milieu tamponné acétique. Photométrie à 500 nm.
ASTM E 120	Titane non allié et tous alliages (sauf fortes teneurs en Cu et V)	0,005 à 1 % extensible aux fortes teneurs < 5 %	0,5 à 1 g	Attaque chlorhydrique 6M et quelques gouttes d'acide fluorhydrique neutralisées par l'acide borique. Puis mode opératoire analogue à celui ci-dessus. Photométrie à 490 nm.
Méthode LNE/SMR	Titane non allié et tous alliages (sauf fortes teneurs en Cu et V)	< 0,2 %	0,1 à 0,5 g	Attaque chlorhydrique 4M et quelques gouttes d'acide tétrafluoborique. Addition de citrate et d'acide borique. Sur une aliquote, réduction du fer par l'hydrosulfite de sodium et formation du complexe coloré avec la bathophénantroline. Extraction par le chloroforme et mise à volume avec l'éthanol à 99 %. Photométrie à 535 nm.

Tableau 14 – Dosage du manganèse

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
Méthodes utilisées dans l'aéronautique	Tous alliages	< 4 %	1 g	Attaque sulfurique 9M, oxydation par quelques gouttes de Perhydrol. Oxydation du Mn par le periodate à ébullition. Mise à volume de 100 ml. Photométrie à 530 nm avec mesure du « fond spectral » après décoloration par une solution de nitrite dans la cuve de photométrie.
ASTM E 120	Tous alliages	De 0,005 à 0,75 %	De 0,1 à 1 g	Attaque sulfo-fluorhydrique, oxydation nitrique. Oxydation du Mn par le periodate à ébullition. Mise à volume de 100 ml. Photométrie à 525 nm. Mesure du « fond spectral » sur la même solution décolorée par le nitrite.
Méthode CONTIMET	Tous alliages	< 0,2 %	5 g	Attaque sulfurique, oxydation nitrique. Oxydation du Mn par le periodate à ébullition. Mise à volume. Photométrie à 530 nm. Pas de mesure de « fond spectral ».

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Tableau 15 – Dosage du bore

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
Méthode LNE/ SMR	Titane non allié et tous alliages	De 0,5 à 70 p.p.m.	0,5 à 1 g	Attaque par mélange brome-méthanol à froid (en erlenmeyers en quartz). Mise à volume de 100 ml. Sur une aliquote (si B > 10 p.p.m.) réduction de l'excès de brome par ajout de 2,5 g de nickel en poudre. Distillation du méthylborate à 73 °C (dans les erlenmeyers en quartz). Récupération du distillat dans un mélange soude-méthanol en flacon de polyéthylène puis évaporation et formation du complexe coloré avec une solution acétique de curcumine en milieu sulfurique. Mise à volume de 100 ml par éthanol à 99 % et photométrie à 552 nm.
Méthode BAM (1)	Titane non allié et tous alliages	> 0,5 p.p.m.	1 g	Attaque sulfo-fluorhydrique à froid, oxydation par quelques gouttes de Perhydrol. Développement du complexe coloré avec le bleu de méthylène en présence d'hexamine. Extraction du complexe coloré par le dichloro-1-2-éthane et lavage de la phase organique par une solution de citrate. Photométrie à 655 nm.

(1) Bundesanstalt für Material Prüfung und Forschung

Tableau 16 – Dosage du nickel

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
Méthode LNE/SMR BAM	Titane non allié et tous alliages	0,003 à 0,15 %	0,5 g	Attaque chlorhydrique 4M et quelques gouttes d'acide tétrafluoborique. Addition de citrate et d'acide borique. Sur une aliquote formation du complexe Ni II-diméthylglyoxime en présence d'hydroxylamine et de thiourée ; extraction du complexe par le chloroforme ; lavage de la phase organique à l'ammoniaque. Contre-extraction du nickel en phase aqueuse chlorhydrique dilué. Évaporation puis formation du complexe Ni IV-diméthylglyoxime en milieu sodique concentré et persulfate d'ammonium. Mise à volume de 50 ml à l'eau. Photométrie à 460 nm.

Tableau 17 – Dosage du molybdène

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
Projet NF A 06-65x	Titane non allié et tous alliages	De 10 à 100 p.p.m. extensible aux fortes teneurs	1 g	Attaque sulfurique et quelques gouttes HF. Oxydation par H_2O_2, évaporation à fumées sulfuriques. Sur une aliquote (si Mo > 100 p.p.m.) addition de chlorure ferrique et d'acide citrique. Formation du complexe thiocyanique en présence de chlorure stanneux. Extraction par l'acétate de butyle. Lavage de la phase organique par une solution sulfurique de thiocyanate et de chlorure (élimination de l'interférence éventuelle du vanadium). Photométrie à 469 nm.
ASTM E 120 (méthode 1)	Titane non allié et tous alliages	De 50 à 100 p.p.m.	1 g	Méthode similaire à la précédente, mais avec attaque sulfochlorhydrique.
ASTM E 120 (méthode 2)	Tous alliages	de 0,04 à 4 %	De 2 à 5 g	Attaque chlorhydrique concentré. Sur une aliquote oxydation nitrique, addition d'acide sulfurique et évaporation à fumées. Formation du complexe coloré par addition d'éther monobutylique de l'éthylène glycol, de fer ferrique, de thiocyanate et de chlorure stanneux. Photométrie à 470 nm.

■ Dosage du manganèse (tableau **14**)

La spectrophotométrie utilise la coloration propre des ions permanganiques MnO_4^- obtenus par oxydation des ions Mn^{2+} par le periodate de potassium.

■ Dosage du bore (tableau **15**)

La spectrophotométrie utilise la coloration du complexe formé avec la curcumine après distillation sous forme de méthylborate, ou du complexe avec le bleu de méthylène en milieu organique sans distillation.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Matériel spécifique nécessaire :

— erlenmeyers en quartz ;

— vaisselle de laboratoire en plastique résistant à l'acide fluorhydrique.

■ Dosage du nickel (tableau **16**)

La spectrophotométrie utilise la coloration du complexe entre les ions Ni^{4+} et la diméthylglyoxime après extraction chloroformique et réextraction en milieu basique oxydant.

■ Dosage du molybdène (tableau **17**)

La spectrophotométrie utilise la coloration du complexe thiocyanique avec ou sans extraction de celui-ci.

■ Dosage du chrome (tableau **18**)

La spectrophotométrie utilise la coloration du complexe entre les ions Cr^{6+} et la diphénylcarbazide avec ou sans extraction, celle-ci permettant une meilleure précision pour la détermination de faibles teneurs.

■ Dosage du silicium (tableau **19**)

La spectrophotométrie utilise la coloration du complexe silicomolybdique réduit, après séparation du titane par précipitation.

■ Dosage du cuivre (tableau **20**)

Sont utilisés les complexes colorés du cuivre formés avec :

— la cuprazone, sans extraction ;

— le diéthyldithiocarbamate, avec extraction pour la détermination des faibles teneurs ;

— la néocuproïne, avec extraction pour la détermination des faibles teneurs.

■ Dosage du tungstène (tableau **21**)

On utilise le complexe coloré entre le tungstène et le dithiol, extrait par l'acétate de butyle, le molybdène éventuellement présent ayant été préalablement séparé par extraction chloroformique.

■ Dosage du palladium (tableau **22**)

On utilise le complexe coloré entre le palladium et le nitroso-1-naphtol-2, extrait par le toluène.

■ Dosage du béryllium (tableau **23**)

On utilise le complexe coloré entre le béryllium et le paranitrophénylazo-4-orcinol.

Tableau 18 – Dosage du chrome

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
ASTM E 120	Titane non allié et tous alliages	De 50 à 1 000 p.p.m. extensible aux fortes teneurs < 4 %	1 g	Attaque par l'acide sulfurique dilué, oxydation par quelques gouttes d'acide nitrique, évaporation à fumées sulfuriques. Oxydation du chrome par le persulfate d'ammonium en présence de nitrate d'argent. Destruction de l'excès de persulfate et réduction du manganèse éventuel par l'acide chlorhydrique. Mise à volume de 500 ml. Sur une aliquote développement du complexe coloré par addition de diphénylcarbazide. Photométrie après 30 min à 580 nm.
Méthode LNE/SMR	Tous alliages	De 20 à 1 000 p.p.m. extensible aux fortes teneurs < 2 %	5 g	Attaque par acide sulfurique dilué et quelques gouttes d'acide fluorhydrique ; oxydation par le Perhydrol et évaporation à fumées sulfuriques. Sur une aliquote oxydation du chrome par l'hexanitrocérate d'ammonium à l'ébullition. Extraction du chrome VI par la MIBC (méthyl-isobutyl-cétone) en milieu chlorhydrique dilué à 5 °C. Contre-extraction du chrome VI en phase aqueuse à température ambiante. Développement du complexe coloré par addition d'acide sulfurique et de diphénylcarbazide. Photométrie à 543 nm après 15 min.

Tableau 19 – Dosage du silicium

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
ASTM E 120 et méthode CONTIMET	Titane non allié et tous alliages	De 0,005 à 0,1 % extensible à 0,5 %	0,5 g	Attaque par l'acide fluorhydrique dilué au voisinage de l'ébullition. Complexation des fluorures par addition d'acide borique et précipitation du titane par hydrolyse par ébullition prolongée. Formation du complexe jaune par addition de « réactif molybdique » et d'acide tartrique à température ambiante contrôlée. Réduction par l'hydrosulfite pour former le complexe bleu. Photométrie à 700 nm. **Toutes les opérations doivent être effectuées en vaisselle plastique**.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Tableau 20 – Dosage du cuivre

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
ASTM E 120	Tous alliages (sauf alliages Ti-Cu)	De 0,4 à 1 %	0,1 g	Attaque chlorhydrique 6M et quelques gouttes d'acide fluoborique, oxydation par quelques gouttes d'acide nitrique. Sur une aliquote addition de citrate d'ammonium et ajustement du pH entre 8 et 9 par l'ammoniaque. Addition de cuprazone et mise à volume. Photométrie à 600 nm après 20 min. Mesure du « fond spectral » sur une deuxième aliquote traitée sans addition de cuprazone.
ASTM E 120	Titane non allié et tous alliages (sauf alliages Ti-Cu)	De 0,001 à 0,55 %	De 0,1 à 0,5 g	Attaque sulfurique diluée et quelques gouttes d'acide fluoborique, oxydation par quelques gouttes d'acide nitrique. Sur une aliquote addition de citrate d'ammonium et d'EDTA et ajustement du pH à 8,5 par l'ammoniaque. Formation du complexe coloré avec le diéthyldithiocarbamate et extraction par le chloroforme. Mise à volume de 25 ml avec le chloroforme. Photométrie à 440 nm.
Méthode LNE	Titane non allié et tous alliages (sauf alliages Ti-Cu)	De 0,01 à 0,1 % (extensible à fortes teneurs)	1 g	Attaque sulfurique diluée et quelques gouttes d'acide fluorhydrique, oxydation par quelques gouttes d'acide nitrique ou de Perhydrol et évaporation à fumées sulfuriques. Sur une aliquote addition d'hydroxylamine et d'acide citrique et ajustement du pH à 5 par l'ammoniaque. Formation du complexe coloré avec la néocuproïne et extraction par le chloroforme. Mise à volume de 50 ml avec de l'éthanol à 99 %. Photométrie à 547 nm.

Tableau 21 – Dosage du tungstène

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
ASTM E 120	Titane non allié et tous alliages	De 0,005 à 1 %	0,1 à 0,2 g	Attaque sulfurique diluée et quelques gouttes d'acide fluorhydrique, oxydation par quelques gouttes d'acide nitrique ou de Perhydrol et évaporation à fumées sulfuriques. Reprise par un mélange acide sulfo-citrique. Sur une aliquote contenant moins de 0,05 mg de tungstène addition d'un mélange acide sulfurique-acide sulfureux et de sulfate ferrique. Élimination du molybdène éventuel par formation à 40 °C du complexe avec le dithiol et extraction par le chloroforme. Sur la phase aqueuse élimination de l'excès de SO_2 et de chloroforme par ébullition. Réduction du tungstène par le chlorure stanneux à chaud en milieu chlorhydrique concentré. Développement du complexe coloré du tungstène avec le dithiol et extraction par l'acétate de butyle. Photométrie à 635 nm.

Tableau 22 – Dosage du palladium

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
ASTM E 120	Titane non allié dopé au palladium	De 0,1 à 0,25 %	5 g	Attaque chlorhydrique concentrée et quelques millilitres d'acide fluorhydrique. Le palladium (insoluble à ce stade) est mis en solution par addition progressive de 10 ml d'acide nitrique. Sur une aliquote addition d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide perchlorique et évaporation à fumées perchloriques. Mise à volume de 100 ml. Sur une aliquote de 10 ml développement de la coloration avec le nitroso-1-naphtol-2 et extraction par le toluène. Photométrie à 430 nm.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Tableau 23 – Dosage du beryllium

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Principe de la méthode
Méthode CONTIMET	Titane non allié et tous alliages	De 0,02 à 1 %	5 g	Attaque chlorhydrique ou sulfurique. Sur une aliquote contenant moins de 100 mg de titane, oxydation par le Perhydrol et addition d'EDTA. En milieu tamponné borate-citrate à pH 5,5 développement de la coloration avec le paranitrophénylazo-4-orcinol. Photométrie à 515 nm.

3.1.5 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et spectrométrie d'émission de plasma (SEP)

Ces deux techniques ont profondément modifié la façon d'envisager la rédaction des méthodes d'analyse et principalement les usages normatifs. En effet, comme elles permettent, directement sur la liqueur d'attaque ou avec peu d'ajouts de réactifs, d'effectuer une analyse multi-élémentaire sur une seule mise en solution d'une faible prise d'essai (caractéristique extrêmement importante pour les analyses d'expertise pour lesquelles le laboratoire ne dispose souvent que de peu de matière), une méthode « élément par élément » ne se résume plus qu'à quelques détails opératoires dans un processus commun. Il est ainsi plus rationnel d'élaborer un unique document d'analyse multi-élémentaire, voire multitechniques car la même mise en solution peut être utilisée pour des déterminations par SAA ou par SEP.

Suivant ces considérations les normes françaises NF A 08-650 et 651 sont les premières à spécifier dans un unique document un mode opératoire d'analyse multi-élémentaire utilisant une mesure finale par SAA ou SEP.

3.1.5.1 SAA

Les premières méthodes élaborées ont été, comme pour les analyses d'autres matrices métalliques, des méthodes mono-élémentaires. Cette conception étant d'une part « héritée » des usages normatifs des méthodes d'analyse traditionnelles (en particulier la SAM), et, d'autre part, imposée par la nature des premiers spectromètres (optique mono-canal, changement manuel des lampes à cathode creuse), le petit nombre de raies analytiques utilisables (pour ajuster la dilution avec la sensibilité ou éviter les interférences), la nécessité fréquente d'utilisation de « tampons »...

Mais la similitude de la méthodologie générale, ainsi que l'apparition de spectromètres multicanaux ou simultanés (et aussi la philosophie générale de l'analyse apportée par la spectrométrie d'émission de plasma) ont permis d'envisager l'élaboration de méthodes d'analyse multi-élémentaire utilisant la même liqueur d'attaque ou des aliquotes, avec détails particuliers pour chaque élément (type de lampe à cathode creuse utilisée, nature de flamme, dilution éventuelle pour tenir compte des différences de sensibilité ou de niveau de teneur de chaque élément considéré).

■ Spectrométrie d'absorption atomique en flamme (SAAF)

Le fascicule de documentation AFNOR FD A 08-300 exposant les généralités de mise en œuvre de l'analyse par SAAF appliquée aux aciers est, dans ses considérations générales, applicable à la matrice titane.

Un projet ISO/WD 13204-1 et 2 : *General guidelines for atomic absorption spectrometry - Flame Analysis* relatif à l'analyse des aciers et bases nickel est en cours d'étude à l'ISO/TC 17/SC 1.

Quelques exemples-types de méthodes sont donnés dans le tableau **24**, les sensibilités différentes des appareillages pouvant conduire à des prises d'essai et des dilutions très variables.

■ Spectrométrie d'absorption atomique en électrothermie (SAAET)

La SAAET, dont le domaine d'application est essentiellement l'analyse de traces, est peu utilisée dans le domaine du titane. Sa méthodologie n'a pas encore fait l'objet de documents normatifs dans le domaine métallurgique.

Un projet ISO/WD 13812-1 et 2 : *General guidelines for atomic absorption spectrometry - Graphite Furnace Analysis* relatif à l'analyse des aciers et bases nickel est cependant en cours d'étude à l'ISO/TC 17/SC 1.

Un exemple d'utilisation est donné dans le tableau **25**.

3.1.5.2 Spectrométrie d'émission de plasma (SEP)

■ ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*)

La relativement faible importance des réglages du plasma, la grande dynamique de sensibilité, le choix possible de diverses raies analytiques (aussi bien pour tenir compte des différences de teneurs analysables que pour éviter les interférences), a conduit dès l'apparition de cette technique (avec une philosophie générale issue de la pratique de la spectrométrie d'émission d'arc et d'étincelle) à élaborer des modes opératoires d'analyse multi-élémentaire, aussi bien avec les spectromètres *séquentiels* que *simultanés*.

Le fascicule de documentation AFNOR A 08-652 *Règles à suivre pour l'analyse par spectrométrie de plasma* donne des recommandations pour l'emploi de cette technique dans les spécificités de la matrice titane.

Sur ce point la normalisation de l'analyse du titane est en avance sur celle des autres métallurgies, puisque des documents correspondants relatifs à l'analyse des aciers, bases nickel ou aluminium ne sont encore qu'à l'état de projets (1997) :

— à l'ISO un travail commun aux domaines des aciers, des bases nickel et des réfractaires entre les TC 17/SC 1, TC 47/SC 1, TC 102/SC 2, TC 155/SC 3 concerne des projets sur les méthodologies de spectrométrie d'émission de plasma (ISO/WD 12235 1 et 2 : *General guidelines for inductively coupled plasma emission spectrometry*) ;

— au plan européen le CEN/TC 132 prépare deux documents relatifs à l'analyse par spectrométrie d'émission de plasma de l'aluminium et des alliages d'aluminium, pr EN 132/17-14 et pr EN 132/17-15.

Quelques exemples-types de méthodes sont donnés dans le tableau **26**, les sensibilités différentes des appareillages pouvant conduire à des prises d'essai et des dilutions très variables.

■ ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy*)

Le relativement faible nombre de laboratoires équipés de cette technique (en raison de sa nouveauté et de son coût) n'a pas conduit à ce jour à des publications dans le domaine de l'analyse du titane.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Tableau 24 – SAAF

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Généralités	Élément	Flamme	Raie analytique (nm)	Points particuliers
Méthodes utilisées dans l'aéronautique	Toutes nuances	Toutes teneurs (éléments d'alliages)	0,2 g	Attaque par 15 ml H_2SO_4 1/2 à chaud. Oxydation par quelques gouttes de Perhydrol. Mise à volume de 100 ml. Spectrométrie sur la liqueur d'attaque ou une dilution.	Al	N_2O - C_2H_2	309,3	Dilution 1/5
					Cr	Air - C_2H_2	357,9	Dilution 1/5
					Cu	Air - C_2H_2	327,4	Dilution 1/5
					Fe alliage Fe impureté	Air - C_2H_2 Air - C_2H_2	248,3 248,3	Dilution 1/5 Non dilué
					Mn alliage Mn impureté	Air - C_2H_2 Air - C_2H_2	279,5 279,5	Dilution 1/50 Non dilué
					Mo	N_2O - C_2H_2	313,3	Dilution 1/5
					Sn	N_2O - C_2H_2	235,5	Non dilué
					V	N_2O - C_2H_2	318,5	Dilution 1/5
NF A 08-650	TA6V	Éléments d'alliage	1 g	Attaque chloro-fluorhydrique. Oxydation nitrique. Mise à volume de 100 ml. Spectrométrie sur l'attaque ou une dilution tamponnée.	Al	N_2O - C_2H_2	309,3 ; 396,2	Dilution 1/5 + KCl à 1/1000
					V	N_2O - C_2H_2	318,4	
					Fe	N_2O - C_2H_2	248,3	Non dilué
			Gamme d'étalonnage multi-élémentaire pour Al et V. Gamme d'étalonnage spécifique pour Fe. La même solution est utilisable pour la SEP.					
NF A 08-651	TA6V	Éléments en faibles teneurs	1 g	Attaque chloro-fluorhydrique. Oxydation nitrique. Mise à volume de 100 ml. Spectrométrie sur l'attaque.	Cu	Air - C_2H_2	324,7 ; 327,4	
					Mn	Air - C_2H_2	279,5	
					Mo	N_2O - C_2H_2	313,3	
			Gamme d'étalonnage multi-élémentaire. La même solution est utilisable pour la SEP.					

Tableau 25 – SAAET : exemple d'utilisation

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Généralités	Élément	Raie analytique (nm)	Séchage	Minéralisation	Atomisation
Travaux ETCA (Établissement Technique Central de l'Armement)	Titane pur et toutes nuances	1 à 40 p.p.m.	0,5 g	Attaque par 20 ml HCl 1/2 et 1 ml HF. Oxydation par 1 ml H NO_3. Mise à volume de 100 ml en fiole polyéthylène. Injections séquentielles de 20 µl de solution d'attaque. Four : graphite. Signal : hauteur de pic, lecture 10 s.	Cr	357,9	120 °C 5 à 30 s	1 200 °C 5 à 30 s	2 700 °C 0 à 10 s
					Cu	324,7	120 °C 5 à 30 s	900 °C 5 à 30 s	2 000 °C 0 à 10 s
					Ni	232,0	120 °C 5 à 30 s	1 200 °C 5 à 30 s	2 500 °C 0 à 10 s
					Mn	279,5	120 °C 5 à 30 s	1 000 °C 5 à 30 s	2 100 °C 0 à 10 s
					Sn	234,6	120 °C 5 à 30 s	800 °C 5 à 30 s	2 700 °C 0 à 10 s

3.1.6 Méthodes diverses

3.1.6.1 Spectrométrie d'émission optique (SEO)

■ Le projet ASTM E2SM 8-10 spécifie une méthode de détermination des impuretés Al, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Si, V, Zr dans les éponges de titane par la technique de la rotrode et de l'étincelle. L'analyse s'effectue sur une solution chlorhydrique en milieu tartrique. Le document précise des coefficients de variation obtenus.

■ Le projet ASTM E2SM 8-11 spécifie une méthode analogue pour les alliages de titane.

■ Le projet ASTM E2SM 8-8 spécifie une méthode de détermination des éléments Al, B, Co, Cr, Mg, Mn, Fe, V dans le titane et les alliages de titane sous diverses formes (éponges, poudres, copeaux...). L'analyse s'effectue sur une solution sulfochlorhydrique en milieu tartrique par la technique d'étincelle avec utilisation d'électrode poreuse et injection goutte à goutte de la solution analysée.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

3.1.6.2 Méthodes radiochimiques

Après irradiation, soit dans un réacteur nucléaire par des neutrons thermiques (INAA, *Instrumental Neutron Activation Analysis*), soit dans un accélérateur de particules (CPAA, *Charged Particle Activation Analysis*), l'échantillon (de l'ordre du gramme) subit un traitement chimique approprié :

— mise en solution chlorofluorhydrique, éventuellement suivie de séparation sur résine échangeuse d'ions des éléments gênants, pour l'analyse de la majorité des éléments ;

— combustion et absorption de $^{11}CO_2$ dans la soude, pour l'analyse du bore conduisant à l'isotope ^{11}C.

La solution finale est ensuite soumise à une mesure par spectrométrie gamma, comparativement à des échantillons étalons (le plus souvent constitués d'éléments purs) soumis au même processus.

Tableau 26 – ICP-AES

Document	Alliages concernés	Domaine d'application	Prise d'essai	Généralités	Élément	Raies analytiques (nm)
Méthodes utilisées dans l'aéronautique	Toutes nuances	Toutes teneurs	0,1 g	Attaque par 15 ml HCl concentré à chaud. Oxydation par 5 ml H NO_3, ébullition. Mise à volume de 100 ml. Spectrométrie sur la liqueur d'attaque (ou une dilution 1/10 pour les teneurs > 1 %).	Al	394,401 237,332 237,312
					Cr	357,869 283,563
					Cu	224,700
					Fe	238,204
					Mn	259,373
					Mo	202,030
					Sn	242,942
					V	309,311 310,230
NF A 08-650	TA6V	Éléments d'alliage	1 g	Attaque chloro-fluorhydrique. Oxydation nitrique. Mise à volume de 100 ml. Spectrométrie sur l'attaque (Fe) ou une dilution 1/5 (Al, V).	Al	394,401 396,152 308,215
					V	309,311 310,230
					Fe	238,204 238,863 259,940
			Gamme d'étalonnage multi-élémentaire pour Al et V. Gamme d'étalonnage spécifique pour Fe. La même solution est utilisable pour la SAA.			
NF A 08-651	TA6V	Éléments en faibles teneurs	1 g	Attaque chloro-fluorhydrique. Oxydation nitrique. Mise à volume de 100 ml. Spectrométrie sur l'attaque.	B	249,678 249,773
					Cu	224,700 324,754
					Mn	257,610 259,373 260,569
					Mo	202,030 281,615
					Y	360,073 361,105 371,030
					Zr	339,198 343,823
			Gamme d'étalonnage multi-élémentaire pour Cu, Mn, Mo, Y, Zr. Gamme d'étalonnage spécifique pour B. La même solution est utilisable pour la SAA.			
Méthode CEZUS (Compagnie Européenne de Zirconium) Certification CRM 089 et 090 (BCR)	TNA, TA6V	Éléments d'alliage et impuretés	0,4 g	En bêcher polyéthylène : attaque par 10 ml d'un mélange HF, 2,83 N/HCl, 2,0 N. Oxydation par 1 ml H NO_3, 14 N. Amener avec un diluteur à 10 g/l en titane. Spectrométrie sur la liqueur d'attaque.	Al	394,40
					B	249,67
					Co	231,16
					Cu	324,75
					Cr	267,71
					Fe	259,95
					Mn	257,61
					Mo	281,61
					Nb	322,55
					Ni	231,60
					Si	251,61
					Sn	224,60
					V	292,46
					W	207,91
					Zr	343,82
			Gamme d'étalonnage multi-élémentaire. Spectromètre « simultané ».			

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Tableau 27 – Méthodes radiochimiques

Documents	Élément	Méthode	Réaction nucléaire	Spectrométrie
Rapports de certification CRM 089 et 090 (BCR)	Al	INAA	$^{27}Al\ (n,\gamma)\ ^{28}Al$	^{28}Al gamma 1,778 MeV
	B	CPAA	$^{10}B\ (d,n)\ ^{11}C$	^{11}C bêta+
	Cu	INAA	$^{63}Cu\ (n,\gamma)\ ^{64}Cu$	^{64}Cu gamma 1,346 MeV
	Co	INAA	$^{59}Co\ (n,\gamma)\ ^{60}Co$	^{60}Co gamma 1,173 MeV ^{60}Co gamma 1,332 MeV
	Cr	INAA	$^{50}Cr\ (n,\gamma)\ ^{51}Cr$	51 Cr gamma
	Mn	INAA	$^{55}Mn\ (n,\gamma)\ ^{56}Mn$	^{56}Mn gamma 0,847 MeV
	Mo	INAA	$^{98}Mo\ (n,\gamma)\ ^{99}Mo/^{99m}Tc$	^{99m}Tc gamma 0,1405 MeV
	Nb	CPAA	$^{98}Nb\ (p,n)\ ^{93m}Mo$	^{93m}Mo gamma 263,2 keV ^{93m}Mo gamma 684,6 keV ^{93}Mo gamma 1 477 keV
	Sn	INAA	$^{112}Sn\ (n,\gamma)\ ^{113}Sn \rightarrow ^{113m}In$	^{113m}In gamma 392 keV
	V	INAA	$^{51}V\ (n,\gamma)\ ^{52}V$	^{52}V gamma 2,434 MeV
	W	INAA	$^{186}W\ (n,\gamma)\ ^{187}W$	^{187}W gamma 479 keV ou 551,5 618,3 keV ou 625,5 685,7 keV

Les références [11] et [12] en [Doc. M 284], auxquelles il convient de se reporter, exposent les détails de ces techniques.

Le tableau **27** rassemble quelques conditions opératoires utilisables.

3.2 Analyses sur solides

3.2.1 Carbone par combustion

Les diverses techniques (et les méthodes correspondantes) utilisées dans l'analyse des aciers (cf. Document AFNOR A 06-322) sont applicables à quelques modifications près :

— en premier lieu les teneurs habituellement rencontrées (le plus souvent < 0,08 %, parfois < 0,20 %) conduisent à utiliser les appareillages adaptés à la détermination de relativement basses teneurs ;

— de plus il convient d'adapter les conditions de combustion à la grande réactivité du titane vis-à-vis de l'oxygène :

- dans le cas d'utilisation de fours à baguettes, régler la température vers 900-1 000 °C (à 1 000 °C il est possible de brûler des échantillons massifs) et augmenter le débit d'oxygène pour éviter un effet « de vide » au moment de la combustion qui peut être brutale suivant la masse et l'état de division de l'échantillon,
- dans le cas d'utilisation de fours HF, adopter une puissance réduite et recouvrir éventuellement le creuset d'un couvercle pour éviter les projections et la détérioration de la chambre de combustion.

Le projet de norme française NF A 06-65x codifie la méthode par HF-IR en adaptant la norme correspondante relative à l'analyse des aciers (NF A 06-391) pour tenir compte des particularités exposées ci-avant.

3.2.2 Spectrométrie de fluorescence de rayons X

La spectrométrie de fluorescence de rayons X (SFRX) des alliages de titane est principalement utilisée sur échantillons métalliques massifs, la technique de « perles » étant encore relativement peu développée dans ce domaine.

L'étalonnage *direct* en est difficile car il n'existe que peu de matériaux de référence certifiés (MRC) à l'état massif, en nombre insuffisant pour la constitution de gammes complètes d'étalonnage avec variation des teneurs élément par élément, et ne permettant qu'un simple *recalibrage* sur un (ou quelques) points des courbes d'étalonnage que l'analyste doit donc établir avec les divers échantillons non certifiés qu'il lui est possible de rassembler. Certains programmes de calcul peuvent tourner la difficulté en effectuant un étalonnage à partir de mesures sur éléments purs ou de données en mémoire dans le calculateur du spectromètre.

Si elle se prête donc mal à des analyses d'expertise, cette méthode, en raison de son caractère non destructif et sa rapidité, est, par contre, très intéressante pour effectuer des contrôles d'homogénéité.

■ Le **mode d'analyse par dispersion de longueurs d'ondes (WDXRF)** utilisant le système classique cristal analyseur/goniomètre est le plus utilisé, en raison de ses performances, mais aussi de la présence plus ancienne de ces spectromètres dans les laboratoires. On détermine ainsi les teneurs en divers éléments : Al, Cr, Fe, Mn, Mo, V par l'intensité de leurs raies K (généralement K alpha) avec cristal analyseur LiF (fluorure de lithium) ou PET (pentaérythrite) pour l'aluminium, l'excitation étant le plus souvent réalisée par un tube de tungstène.

Les modes de comptage et les programmes de correction inter-éléments sont ceux habituellement utilisés pour d'autres analyses métallurgiques (tableau **28**).

L'analyse des alliages de nuance TA6V4 en mode WDXRF a fait l'objet d'une normalisation par l'ASTM :

● Un premier document (E-2 SM 8-20 de 1971) spécifiait ainsi les conditions :

— échantillons métalliques massifs de diamètre > 6,4 mm et épaisseur > 0,76 mm polis au carbure de silicium ;

— chambre échantillon sous vide ;

— anticathode de tungstène 48 kV 22 mA ;

— cristal analyseur : LiF pour Fe (K alpha), V et Cr (K bêta), PET pour Al K alpha ;

— comptage : temps pour 2 000 coups pour Al et Fe, nombre de coups en 100 secondes pour Cr et V avec correction du comptage du chrome sur le comptage du vanadium ;

— étalonnage par trois MRC de provenance NBS ;

— valeurs de répétabilité intra-laboratoire et de comparaisons résultats chimie/résultats SFRX.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Tableau 28 – Conditions opératoires usuelles en WDXRF (Projet AFNOR A 06 D)

Élément	Raie	λ (nm)	Cristal	2θ (degrés)	Comptage (s)	Détecteur
Al	Kα	0,83401	PE	145,13	16	Flux gazeux
Si	Kα	0,71262	PE	109,21	16	Flux gazeux
V	Kα	0,25048	LiF 220	123,17	6	Flux gazeux
Zr	Kα	0,07870	LiF 220	32,10	10	Scintillateur
Fe	Kα	0,19373	LiF 220	85,73	10	Flux gazeux
Cu	Kα	0,15418	LiF 200	45,03	10	Flux gazeux
Mo	Kα	0,07100	LiF 200	20,42	6	Scintillateur
Nb	Kα	0,07500	LiF 200	21,40	6	Scintillateur
Cr	Kβ	0,20849	LiF 220	94,12	16	Flux gazeux
Sn	Kα	0,04920	LiF 200	14,00	16	Scintillateur
Ni	Kα	0,16592	LiF 200	48,67	10	Flux gazeux
Mn	Kα	0,21031	LiF 200	62,97	10	Flux gazeux
Ti	Kα	0,27497	LiF 200	86,14	6	Flux gazeux

● La norme E 539 (1990) reprend le document précédent avec les précisions suivantes :

— limitation de la dimension des échantillons métalliques massifs au diamètre 32 mm et épaisseur 25 mm ;

— spécification de diverses conditions d'excitation de l'anticathode de tungstène ;

— possibilité d'utilisation du cristal analyseur EDdT (éthylène diamino tartrate) pour Al K alpha ;

— explicitation de la correction du comptage du chrome sur celui du vanadium ;

— valeurs de reproductibilité inter-laboratoires.

■ Le **mode d'analyse par dispersion d'énergie (EDXRF)**, plus simple de mise en œuvre, mais moins apte (car moins résolutif) que le mode WDXRF à corriger les interférences spectrales affectant certains des principaux éléments d'alliage du titane, est de ce fait assez mal adapté à l'analyse précise de ces alliages, bien que certains programmes de calcul puissent permettre de tourner ces difficultés.

(En particulier la détermination du vanadium est fortement perturbée par le recouvrement de sa raie d'analyse K alpha à 4,949 keV par la raie K bêta du titane à 4,931 keV, sa raie K bêta étant, par ailleurs, trop peu sensible pour être exploitée).

3.2.3 Spectrométrie d'émission optique (SEO)

Les procédures d'analyse par SEO dans le domaine du titane doivent tenir compte d'un certain nombre de difficultés :

— forte oxydabilité superficielle du titane nécessitant un surfaçage des échantillons et un choix rigoureux des conditions d'excitation ;

— hétérogénéité de certaines formes des matériaux à analyser : éponges, poudres... nécessitant des procédures particulières de traitement des échantillons : compactage, broyage... ;

— manque de MRC à l'état massif, en nombre insuffisant pour la constitution de gammes complètes d'étalonnage avec variation des teneurs élément par élément, et ne permettant qu'un simple « recalibrage » sur un (ou quelques) points des courbes d'étalonnage que l'analyste doit donc établir avec les divers échantillons non certifiés qu'il lui est possible de rassembler.

Ces difficultés sont à l'origine du développement des méthodes sur solutions, très utilisées autrefois, mais de plus en plus abandonnées au profit de la SEP en raison de la lourdeur de mise en œuvre des appareillages (rotrodes, électrodes poreuses...) et des durées d'analyse consécutives.

3.2.3.1 Excitation par arc ou étincelle

■ Le **projet ASTM E2SM 8-7** spécifie une méthode de détermination des impuretés Al, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Sn, Pb dans le TNA, transformé en oxyde TiO_2 par dissolution acide et évaporation à sec.

L'analyse s'effectue sur un mélange NaCl/TiO_2 2:1 par la technique d'arc continu avec électrodes de graphite. Le document précise des coefficients de variation obtenus.

■ Le **projet ASTM E2SM 8-9** spécifie une méthode de détermination des éléments Al et Cr dans les alliages Ti Al Cr (sous forme massive) par la technique d'étincelle.

■ Le **projet ASTM E2SM 8-14** spécifie une méthode de détermination des éléments Al, V, Cr, Mo, Fe dans les alliages de titane sous forme solide. L'analyse s'effectue, sur échantillons polis, par la technique de l'étincelle. Le document précise des coefficients de variation obtenus.

■ Des **méthodes d'analyse quantitative et qualitative** développées par la société IMI [1].

3.2.3.2 Excitation par décharge luminescente (GDL *Glow Discharge Lamp*)

■ Ce mode d'excitation, principalement utilisé pour l'analyse de surface et l'établissement de « profils de concentration » est peu utilisé pour l'analyse « à cœur » du titane et de ses alliages.

■ Des analyses ont été effectuées, notamment dans le domaine des alliages de titane (cf. références SpectroGams 1990 et Commission Gams GDL 1988), avec un dispositif d'excitation GDL séparé (ATOMSOURCE), commercialisé successivement par diverses firmes (Elexience - Leeman Labs en 1996) pour être utilisé sur un spectromètre d'absorption atomique (SAA) à la place du brûleur. L'analyse peut alors s'effectuer soit en mode « émission », soit en mode « absorption » avec utilisation de lampes à cathodes creuses.

3.2.4 Analyse des gaz

Les techniques sur échantillons solides : fusion réductrice (sous vide ou sous gaz porteur) et extraction à chaud sont les plus utilisées pour la détermination des teneurs en hydrogène, oxygène et azote (couramment désignée sous le vocable d'« analyse des gaz »).

L'analyse des gaz dans son ensemble est évoquée au paragraphe 3.3.

3.2.5 Analyses diverses

■ Méthodes radiochimiques

Les techniques analytiques (modes d'irradiation et de comptage) décrites au paragraphe 3.1.6.2 peuvent être également appliquées directement sur échantillons solides.

■ Analyse au moyen de microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) (combinant une émission de rayons X et un analyseur EDX ou WDX de ce rayonnement) est classiquement utilisé en microanalyse. Il est parfois utilisé en macroanalyse (avec une procédure adaptée) d'une façon analo-

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

gue à un spectromètre SFX. Cette méthode est utilisée, notamment pour l'analyse des alliages de titane, par certains laboratoires de l'industrie aérospatiale.

3.3 Analyse des gaz

La description détaillée des méthodes de détermination des teneurs en hydrogène, oxygène, azote, couramment désignées sous le vocable d'« analyse des gaz » est exclue de cet article. Sommairement, ces méthodes sont les suivantes.

■ **Oxygène**

— fusion réductrice sous vide suivie de mesure de pression ou d'absorption IR ;
— fusion réductrice sous gaz porteur suivie d'absorptiométrie IR ou catharométrie ;
— chloruration et gravimétrie.

■ **Hydrogène**

— fusion réductrice sous vide et mesure de pression ;
— fusion réductrice sous gaz porteur suivie de catharométrie ;
— extraction à chaud suivie de catharométrie (sous gaz porteur) ou mesure de volume ou pression (sous vide).

■ **Azote**

— voie humide Kjeldahl suivie de SAM Nessler ou titrage acide-base ;
— fusion réductrice sous gaz porteur suivie de catharométrie.

3.4 Contrôle de la qualité des analyses

Les deux caractéristiques essentielles d'un mode opératoire analytique (comme de toute opération de mesurage) sont sa fidélité et sa justesse.

■ La **fidélité** s'obtient par la maîtrise des conditions opératoires et des facteurs d'influence : un mode opératoire normalisé détaillé ou une procédure spécifique écrite propre à un laboratoire et réalisés par un analyste confirmé donnent de bonnes caractéristiques de fidélité.

■ La **justesse** s'obtient par la réduction des erreurs systématiques provenant de certaines étapes du mode opératoire (par exemple : séparations...) ou de la nature du produit à analyser (par exemple : composition chimique de celui-ci incomplètement connue, interférences difficiles à résoudre...).

La justesse n'est jamais acquise d'avance pour l'analyse d'un alliage nouveau, la détermination d'éléments non prévus ou en concentration s'écartant du domaine d'application du document de référence.

Recevoir des résultats justes, c'est explicitement ou implicitement l'attente du client du laboratoire ; aussi celui-ci doit-il se donner les moyens de contrôler ses procédures et ses résultats. Pour cela les laboratoires utilisent essentiellement les deux possibilités suivantes :

— appliquer ses méthodes à des matériaux de référence (contrôle interne) ;
— participer régulièrement à des circuits d'analyse de comparaison interlaboratoires (contrôle externe), ou spécifiquement à des campagnes de certification de matériaux de référence.

Les analystes constateront que pour les produits à base de titane, ceci est bien moins facilement réalisable que pour d'autres produits d'usage industriel plus intense (aciers et fontes, alliages d'aluminium, de cuivre...). Les paragraphes suivants leur fourniront quelques éléments d'appréciation.

3.4.1 Matériaux de référence

■ Pour obtenir des informations générales sur les matériaux de référence, se reporter d'une part à la référence [13] en [Doc. M 284], d'autre part aux Guides ISO 30 (Termes et définitions) / 31 (Contenu des certificats) / 33 (utilisation des matériaux de référence certifiés).

On pourra se référer également à la norme NF A 05-201 relative à l'emploi des matériaux de référence certifiés en analyse chimique dans la métallurgie.

Par application des définitions du Guide ISO, un matériau de référence pour l'analyse chimique est un matériau dont la composition en un ou plusieurs éléments est suffisamment établie. Un matériau de référence certifié est délivré par un organisme spécialisé et est accompagné d'un certificat où apparaissent entre autres les concentrations de ces divers éléments accompagnées des incertitudes calculées ou estimées.

Ces matériaux de référence ont pour objet :

— d'étalonner puis de contrôler des appareils d'analyse, principalement les spectromètres d'émission optique et de fluorescence de rayons X, les analyseurs de carbone, soufre, gaz... ;

— de contrôler la reproductibilité et la justesse d'exécution d'une analyse (voie *humide* ou voie *sèche*) ; il est intéressant de disposer des valeurs de répétabilité intralaboratoire « r » et de reproductibilité interlaboratoire « R » établies au terme de circuits interlaboratoires organisés lors de l'établissement des méthodes normalisées ;

— de valider une méthodologie analytique propre ou une nouvelle technique.

■ Les matériaux de référence (MR) et les matériaux de référence certifiés (MRC) de titane et alliages de titane peuvent être classés en 3 grandes catégories :

— les **matériaux pour analyse spectrographique sur échantillons massifs** : ce sont généralement des disques obtenus par forgeage, moulage ou technologie des poudres compactées (cette dernière technique étant susceptible d'offrir les meilleures garanties d'homogénéité) ;

— les **matériaux pour analyse par voie *humide*** : ils se présentent sous forme divisée telle que copeaux, poudre, petits dés. Sous certaines réserves certains peuvent être utilisés dans les analyseurs de gaz ;

— les **matériaux pour analyse des gaz** : ils sont généralement spécifiques de l'élément gaz pour l'analyse duquel ils sont destinés.

■ Les producteurs de matériaux de référence de titane et alliages de titane peuvent être classés en 2 grandes catégories :

— les **organismes** ayant la responsabilité de programmes nationaux ou internationaux de développement de matériaux de référence certifiés basés sur la coopération des laboratoires les plus compétents mettant en œuvre des méthodes différentes (cf. [Doc. M 284]) ;

— les **sociétés** produisant des matériaux de référence à titre privé ou en marge de leur activité de production principale (cf. [Doc. M 284]).

3.4.2 Circuits d'analyses de comparaison

Il n'existe pas d'organismes pilotant des circuits d'analyse de comparaison ouverts au plus grand nombre de laboratoires à l'image, par exemple, des circuits organisés par l'IRSID (Institut de Recherche de la Sidérurgie française) pour l'analyse des aciers et produits connexes ou le CTIF (Centre Technique des Industries de la

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Fonderie) pour l'analyse des fontes, alliages d'aluminium et cuivreux.

Le seul circuit dont nous ayons connaissance est un circuit international triennal organisé par le groupe des laboratoires de la SNECMA (Société Nationale d'Étude et de Construction de Moteurs d'Avions) réunissant les fournisseurs de titane et d'alliages de titane pour application aéronautique ainsi que les sous-traitants, forgerons et fondeurs du groupe.

Dans le cadre d'un groupe de travail « ad hoc » du BNAE, devenu Commission AFNOR A 06 D, plusieurs circuits ont été organisés afin de valider les projets de normes élaborés par cette Commission. Ces circuits ont en particulier concerné le dosage des gaz (hydrogène, oxygène, azote) et l'analyse élémentaire par SAA et SEP de différentes nuances (TA6V, TA6Zr5D, 10-2-3, 38644).

3.4.3 Comité français d'accréditation (COFRAC)

Le COFRAC, qui a succédé au RNE (Réseau National d'Essais), est l'organisme français chargé d'accréditer les laboratoires sur la base de référentiels internationaux d'assurance qualité (Guide ISO 25, norme européenne EN 45001) et de programmes techniques qui lui sont propres.

L'analyse du titane et de ses alliages entre dans le cadre des programmes 29-2 (analyse des matériaux métalliques ferreux et non ferreux) et 136 (essais des implants orthopédiques) renvoyant au 29-2 pour les exigences d'analyse chimique. Le programme 29-2 précise les éléments « obligatoires » et « optionnels » à déterminer et les méthodes normalisées ou autres techniques envisageables à mettre en œuvre. Ces méthodes sont celles qui sont exposées dans ce fascicule.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite.
© Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Analyse élémentaire du titane et de ses alliages

par **Dominique OSTER**
Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)
Chef de la section Analyse des Métaux du Laboratoire National d'Essais (LNE)
Président de la Commission AFNOR A 06 D Analyse chimique du titane et alliages de titane

et **Charles PATOZ**
Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)
Ex-chef du service Chimie du Laboratoire Central d'AÉROSPATIALE
Ancien Président de la Commission AFNOR A 06 D Analyse chimique du titane et alliages de titane

Bibliographie

Références

[1] ELWELL (W.T.) et WOOD (D.F.). – *Analysis of the New Metals.* Pergamon Press, 1966.

[2] ELWELL (W.T.) et WOOD (D.F.). – *The Analysis of Titanium, Zirconium and their Alloys.* (Imperial Chemical Industries Limited), John Wiley, 1961.

[3] GINSBERG (H.). – *Leichtmetall Analyse.* Walter de Gruyter, 1965.

[4] *Analytical Chemistry of Titanium.* Brochure de la Société CONTIMET. Titanium Engineering Bulletin, n° 3, 1966.

[5] BORGNON (J.) et HERBAY (E.). – *Applications d'un couplage GDL-SAA.* Commission « Décharge luminescente » du GAMS, nov. 1988.

[6] BORGNON (J.), HERBAY (E.) et PATOZ (C.). – *Utilisation de l'ATOMSOURCE en contrôle qualité.* Communication CP 1. Congrès SPECTROGAMS, mai 1990.

Dans les Techniques de l'Ingénieur

[7] GUÉNIN (G.). – *Alliages à mémoire de forme.* M 530, 1996. Traité Matériaux métalliques.

[8] DE GÉLAS (B.), ARMAND (M.), SÉRAPHIN (L.) et TRICOT (R.). – *Titane et alliages de titane.* M 557, 1976. Traité Matériaux métalliques.

[9] COMBRES (Y.) et CHAMPIN (B.). – *Traitements thermiques des alliages de titane.* M 1 335, 1995. Traité Matériaux métalliques.

[10] COMBRES (Y.). – *Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages.* M 2 355, 1997. Traité Matériaux métalliques.

[11] MAY (S.) et PINTE (G.). – *Analyse par activation neutronique.* P 2 565, 1993. Traité Analyse et caractérisation.

[12] FEDOROFF (M.). – *Analyse par activation aux photons gamma et aux particules chargées.* P 2 575, 1985. Traité Analyse et caractérisation.

[13] MARSCHAL (A.). – Matériaux de référence. P 240, 1995. Traité Analyse et caractérisation.

Monographies

PATOOR (E.) et BERVEILLER (M.). – *Les alliages à mémoire de forme.* Hermès, 1990.

BURON (C.). – *Alliages à mémoire de forme.* Note technique 87-2066 du CETEHOR.

Matériaux de référence certifiés

Rapport de certification des CRM 089 et 090 (Commission des Communautés Européennes).

Rapport de certification des MRC BNM 008 et 009 (alliages TA6V), Service des Matériaux de référence, Laboratoire National d'Essais.

Banque de données internationale sur les Matériaux de référence (COMAR) (s'adresser au Laboratoire National d'Essais).

Programmes d'accréditation de laboratoires

— COFRAC - Essais 29-2 : Essais des matériaux métalliques. Partie 2 : détermination de la composition chimique des métaux ferreux et non ferreux (révision 04, 1995).

— COFRAC - Essais 136 : *Essais des matériaux pour implants orthopédiques.*

Organismes

Matériaux de référence

France

LNE (Laboratoire National d'Essais) dans le cadre de programmes supervisés par le BNM (Bureau national de métrologie).

Union européenne

IRMM (Institut de Recherches pour la Mesure et les Matériaux) qui a pris le relais du BCR (Bureau Communautaire des Références).

États-Unis

NIST (National Institute for Standards and Technology) précédemment nommé NBS (National Bureau of Standards).

Chine

NRCCRM (National Research Center for Certified Reference Materials).

On trouvera les références et la description des matériaux disponibles dans les catalogues édités et régulièrement révisés par ces Organismes ainsi que dans la banque de données internationale sur les Matériaux de Référence « COMAR » ou auprès de distributeurs spécialisés (OSI, PROMOCHEM, JPIN, TECHLAB…).

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. – © Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Producteurs

Matériaux de référence

Grande-Bretagne

IMI

États-Unis

Alpha Resources

ARM I

Claxton Standards

Les informations relatives à ces matériaux peuvent être obtenues auprès de leurs distributeurs agréés tels qu'en France : Techlab, Analab ou en Grande-Bretagne : MBH.

Normalisation

Spécification des teneurs. Désignation

Matériaux de construction

Document Aerospace structural metals handbook. US Department of Defense, 1984.

American Society for Testing and Materials (ASTM)

B 348	1995a	Specification for Titanium and Titanium Alloys - Bars and Billets.
B 367	1993	Specification for Titanium and Titanium Alloys - Castings.
B 381	1995a	Specification for Titanium and Titanium Alloys - Forgings.
B 299	1994	Specification for Titanium Sponge.
B 265	1995a	Specification for Titanium and Titanium Alloys Strip, Sheet and Plate.

Association française de normalisation (AFNOR)

L 14-601	(9.1984)	Titane et alliage de titane. Barres pour forgeage en TA6V mis en solution et recuit pour constructions aérospatiales.
L 14-602	(9.1984)	Titane et alliage de titane. Pièces forgées en TA6V mis en solution et recuit pour constructions aérospatiales.
L 14-603	(9.1984)	Titane et alliage de titane. Barres pour forgeage en TA6V recuit pour constructions aérospatiales.
L 14-604	(9.1984)	Titane et alliage de titane. Pièces forgées en TA6V recuit pour constructions aérospatiales.
L 14-611	(9.1984)	Titane et alliage de titane. Barres pour forgeage en TA6Zr5D mis en solution et vieilli pour constructions aérospatiales.
L 14-612	(9.1984)	Titane et alliage de titane. Pièces forgées en TA6Zr5D mis en solution et vieilli pour constructions aérospatiales.
L 14-630	(1.1994)	Série aérospatiale. Titane Ti-P99001 recuit. Tôles et bandes, laminées à chaud. A inférieur ou égal 6 mm. Rm compris entre 290 MPa et 420 MPa.
L 14-631	(1.1994)	Série aérospatiale. Titane Ti-P99002 recuit. Tôles et bandes, laminées à chaud. A inférieur ou égal 6 mm. Rm compris entre 390 MPa et 540 MPa.
L 14-632	(1.1994)	Série aérospatiale. Titane Ti-P99003 recuit. Tôles et bandes, laminées à chaud. A inférieur ou égal 6 mm. Rm compris entre 570 MPa et 730 MPa.
L 14-633	(1.1994)	Série aérospatiale. Titane Ti-P64001 recuit. Tôles et bandes, laminées à chaud. A inférieur ou égal 6 mm.
L 14-634	(1.1994)	Série aérospatiale. Alliage de titane Ti-P19001 recuit. Tôles et bandes laminées à chaud.
L 14-635	(1.1994)	Série aérospatiale. Alliage de titane Ti-P19001 recuit. Tôles et bandes laminées à chaud.
L 14-636	(1.1994)	Série aérospatiale. Alliage de titane Ti-P19001 mis en solution et revenu, tôles et bandes laminées à chaud.
L 14-637	(1.1994)	Série aérospatiale. Alliage de titane Ti-P19001 mis en solution et revenu, tôles et bandes laminées à froid.
L 14-638	(1.1994)	Série aérospatiale. Titane Ti-P99001 recuit. Tôles et bandes, laminées à froid. A inférieur ou égal 6 mm. Rm compris entre 290 et 420 MPa.
L 14-639	(1.1994)	Série aérospatiale. Titane Ti-P99002 recuit. Tôles et bandes, laminées à froid. A inférieur ou égal 6 mm. Rm compris entre 390 et 540 MPa.
L 14-640	(1.1994)	Série aérospatiale. Titane Ti-P99003 recuit. Tôles et bandes, laminées à froid. A inférieur ou égal 6 mm. Rm compris entre 570 et 730 MPa.

Matériaux pour implants chirurgicaux

International Organization for Standardization (ISO)

ISO 5832-2	(1993)	Implants chirurgicaux - Produits à base de métaux. Partie 2 : titane non allié.
ISO 5832-3	(1996)	Implants chirurgicaux - Produits à base de métaux. Partie 3 : alliage à forger à base de titane, d'aluminium 6 et de vanadium 4.
ISO 5832-10	(1996)	Implants chirurgicaux - Produits à base de métaux. Partie 10 : alliage à forger à base de titane, d'aluminium 5 et de fer 2,5.
ISO 5832-11	(1994)	Implants chirurgicaux - Produits à base de métaux. Partie 11 : alliage à forger à base de titane, d'aluminium 6 et de niobium 7.

American Society for Testing and Materials (ASTM)

F 67	(1995)	Specification for Unalloyed Titanium for Surgical Implant Application.
F 620	(1992)	Specification for Titanium 6Al-4V ELI Alloy Forgings for Surgical Implants.
F 1108	(1988)	Specification for Ti 6Al 4V Alloy Castings for Surgical Implants.
F 1295	(1992)	Specification for Wrought Titanium-6 Aluminium-7 Niobium Alloy for Surgical Implant Applications.
F 1580	(1995)	Specification for Titanium and Titanium - 6 % Aluminium - 4 % Vanadium Alloy Powders for coatings of Surgical Implants.

Association française de normalisation (AFNOR)

NF ISO 5832-2	(3.1997)	Indice de classement S 94-052 - Implants chirurgicaux - Produits à base de métaux. Partie 2 : titane non allié.
NF ISO 5832-3	(8.1987)	Indice de classement S 90-405 - Implants chirurgicaux - Produits à base de métaux. Partie 3 : alliage à forger à base de titane, d'aluminium 6 et de vanadium 4.
NF S 94-080-1	(1.1997)	Implants chirurgicaux - Alliage de titane TA6V. Partie 1 : barres et billettes.
NF S 94-080-2	(1.1997)	Implants chirurgicaux - Alliage de titane TA6V. Partie 2 : tôles, bandes et plaques.
NF S 94-080-3	(1.1997)	Implants chirurgicaux - Alliage de titane TA6V. Partie 3 : produits semi-finis obtenus par moulage.
NF S 94-080-4	(1.1997)	Implants chirurgicaux - Alliage de titane TA6V. Partie 4 : produits semi-finis obtenus par forgeage ou par usinage.
XP S 94-081-1	(3.1996)	Implants chirurgicaux - Alliage à base de titane, d'aluminium 6 et de niobium 7. Partie 1 : barres et billettes.
XP S 94-081-2	(3.1996)	Implants chirurgicaux - Alliage à base de titane, d'aluminium 6 et de niobium 7. Partie 2 : produits semi-finis obtenus par forgeage ou par usinage.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. – © Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

Désignation		
ISO TR 7003	(1990)	Format unifié pour la désignation des métaux.
ISO 2092	(1981)	Métaux légers et leurs alliages. Code de désignation basé sur les symboles chimiques.
pr EN 2032-1	(1995)	(Indice de classement AFNOR L 10-005-1A). Série aérospatiale. Matériaux métalliques. Partie 1 : désignation.
pr EN 4500-4 (L 10-002-4)	(1997)	Série aérospatiale. Matériaux métalliques. Règles pour la rédaction et la présentation de normes de matériaux. Partie 4 : règles spécifiques au titane et aux alliages de titane.
pr EN 2500-4 (L 10-001-4A)	(1997)	Série aérospatiale. Instructions pour la rédaction et l'utilisation des normes de matériaux métalliques. Partie 4 : exigences spécifiques au titane et aux alliages de titane.

Techniques analytiques

American Society for Testing and Materials (ASTM)

E 120	1989 et 1996	Test Methods for Chemical Analysis of Titanium and Titanium Alloys.
E 539	1990	Test Method for X-Rays Emission Spectrometric Analysis of 6Al-4V Titanium Alloy.
Projet E 2 SM 8-7		Suggested Method for Spectrochemical Analysis of Titanium Metal by the Powder - DC Arc Technique.
Projet E 2 SM 8-8		Suggested Method for Spectrochemical Analysis of Titanium and Titanium Alloys by the Solution - Porous Cup - Spark Technique.
Projet E 2 SM 8-9		Suggested Method for Spectrochemical Analysis of Aluminium-Chromium-Titanium Alloy by the Point-to-Plane Spark Technique.
Projet E 2 SM 8-10		Suggested Method for Spectrochemical Analysis of Titanium Sponge and Metal by the Solution-Rotating Disk Spark Technique.
Projet E 2 SM 8-11		Suggested Method for Spectrochemical Analysis of Titanium Alloys by the Solution-Rotating Disk Spark Technique.
Projet E 2 SM 8-14		Suggested Method for Spectrochemical Analysis of Titanium Alloys by the Point-to-Plane Spark Technique.
E 1447	1992	Test Method for Determination of Hydrogen in Titanium and Titanium Alloys by the Inert Gas Fusion Thermal Conductivity Method.
E 1409	1991	Test Method for Determination of Oxygen in Titanium and Titanium Alloys by the Inert Gas Fusion Technique.

Normes élaborées par la commission A 06 D et enregistrées par l'AFNOR

NF A 06-650	sept. 1992	Analyse chimique du titane et alliages de titane. Dosage de l'hydrogène-10 pp.
NF A 06-651	sept. 1992	Analyse chimique du titane et alliages de titane. Dosage de l'oxygène-8 pT1 p.
NF A 06-652	déc. 1993	Analyse chimique des alliages de titane. Dosage de l'aluminium dans les alliages Ti-Al-V. Méthode titrimétrique par l'EDTA-8 pp.
NF A 06-653	déc. 1993	Analyse chimique du titane et alliages de titane. Dosage du fer. Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire-8 pp.
NF A 06-654	déc. 1993	Analyse chimique du titane et alliages de titane. Dosage de l'azote. Méthode titrimétrique-10 pp.
NF A 06-655	déc. 1993	Analyse chimique du titane et alliages de titane. Dosage du silicium. Méthode gravimétrique-7 pp.
NF A 06-656	déc. 1993	Analyse chimique des alliages de titane. Dosage du vanadium dans les alliages Ti-Al-V. Méthode titrimétrique-7 pp.
NF A 06-657	déc. 1993	Analyse chimique des alliages de titane. Dosage du zirconium dans les alliages Ti-Al-Zr. Méthode gravimétrique à l'acide bromomandélique-7 pp.
NF A 08-650	oct. 1992	Analyse chimique du titane et alliages de titane. Dosage des éléments aluminium, vanadium et fer dans les alliages de nuance TA6V. Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme ou par spectrométrie d'émission de plasma-11 pp.
NF A 08-651	déc. 1993	Analyse chimique du titane et alliages de titane. Dosage des éléments en faible teneur dans les alliages de nuance TA6V. Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme ou par spectrométrie d'émission de plasma-12 pp.
FD A 08-652	nov. 1994	Analyse chimique du titane et des alliages de titane. Règles à suivre pour l'analyse par spectrométrie d'émission de plasma-25 pp.

Toute reproduction sans autorisation du Centre français d'exploitation du droit de copie est strictement interdite. – © Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

POUR EN SAVOIR PLUS